

纳米实验力学中的相关测试技术

沈海军 史友进

(南京航空航天大学航空宇航学院 210016 南京)

摘要 材料纳观力学特性与纳米材料力学特性的测试是纳米实验力学的基本内容。本文对纳米硬度技术、纳米云纹技术、扫描力显微镜(SFM)技术等主要的几种纳米实验力学测试技术进行概述,然后对目前纳米碳管力学特性试验测试的若干方法进行介绍。

关键词 纳米实验力学 测试技术 纳米碳管

新世纪信息、生物与空间三大技术的革命,造成以纳米科学为标志的一块新领域。一个既非传统宏观,也非传统微观的神秘的处女地呈现在力学工作者的面前。纳米力学是纳米科学的重要组成部分,是纳米科技主要分支学科之一。在纳米尺度下固体力学行为已成为物质科学的重要内容。

纳米力学从研究的手段上可分为纳观计算力学和纳米实验力学^[1]。纳米计算力学包括量子力学计算方法、分子动力学计算和跨层次计算等不同类型的数值模拟方法。纳米实验力学则有两层含义:一是以纳米层次的分辨率来测量力学场,即所谓的材料纳观实验力学;二是对特征尺度为1~100nm之间的微细结构进行的实验力学研究,即所谓的纳米材料实验力学。纳米实验力学研究有两种途径^[2],一是对常规的硬度测试技术、云纹法等宏观力学测试技术进行改造,使它们能适应纳米力学测量的需要;另一类是创造如原子力显微镜、摩擦力显微镜等新的纳米力学测量技术,建立新原理、新方法。

本文中,首先对当今几种主要材料纳观力学与纳米材料力学特性测试方法,即纳米硬度技术、纳米云纹技术、扫描力显微镜(SFM)技术等进行概述。最后,考虑到纳米碳管在纳米科技中的重要地位,对其力学特性测试的几种方法也进行介绍。

1 纳米硬度技术

硬度(Hardness)是评价材料力学性能的一种简单、高效的手段,已有近百年的应用历史。关于硬度的确切定义,目前尚未统一。但归纳起来,大致有以下几种表述,即“某一物体抵抗另一物体产生变形能力的度量”、“抵抗弹性变形、塑性变形和破坏的能力”或“材料抵抗残余变形和破坏的能力”。在测量固体材料硬度时,总是将一定形状和尺寸的较硬物体即压头以一定的压力接触被测材料表面,使材料

产生压痕或划痕;然后,根据施加载荷与所产生压痕面积、压痕深度、划痕宽度或划痕深度之间的关系,给出材料的硬度值。

随着现代材料表面工程、微电子、集成微光机电系统、生物和医学材料的发展,试样本身或表面改性层厚度越来越小。传统的硬度测量已无法满足新材料研究的需要,于是,纳米硬度技术应运而生^[3]。

纳米硬度计是纳米硬度测量的主要仪器,它是一种检测材料微小体积内力学性能的测试仪器,包括压痕硬度和划痕硬度两种工作模式。由于压痕或划痕深度一般控制在微米甚至纳米尺度,因此,该类仪器已成为电子薄膜、涂层、材料表面及其改性的力学性能检测的理想手段。它不需要将表层从基体上剥离,便可直接给出材料表层力学性质的空间分布。

1.1 纳米压痕法

纳米压痕硬度法是一类测量材料表面力学性能的先进技术。其原理是:在加载过程中,试样表面在压头作用下首先发生弹性变形,随着载荷的增加,试样开始发生塑性变形,加载曲线呈非线性;卸载曲线反映被测物体的弹性恢复过程,通过分析加卸载曲线可以得到材料的硬度和弹性模量等参量。

纳米压痕法不仅可以测量材料的硬度和弹性模量,还可以根据压头压缩过程中脆性材料产生的裂纹估算材料的断裂韧性;根据材料的位移-压力曲线与时间的相关性获悉材料的蠕变特性。除此之外,纳米压痕法还用于纳米膜厚度、MEMS微结构(如微梁)刚度与挠度等的测量^[4]。

1.2 纳米划痕法

在材料工程和许多工业应用中,解材料或机器部件的抗磨损性能和表面变形机理是非常重要的。划痕实验过程则包含特定的变形和破坏过程。目前,大多纳米划痕硬度计都是针对材料抵抗正压力为小载荷如1~100mN范围内的刻划能力而设计

的,已能定量分析材料表面的摩擦行为和描述划痕变形机理。同以前的划痕计相比,纳米划痕硬度计提高载荷和位移的分辨率,改进对临界载荷的确定方式。

纳米划痕硬度计主要通过测量压头在法向和切向上的载荷和位移的连续变化过程,进而研究材料的摩擦性能、塑性性能和断裂性能的。纳米划痕仪器的设计主要有两种方案:1) 纳米划痕计和压痕计合二为一,即划痕计的法向力和压痕深度由高分辨率的压痕计提供,同时记录匀速移动试样台的位移,使压头沿试样表面进行刻划,切向力由压杆上的两个相互垂直的力传感器测量;2) 纳米划痕硬度计和压痕计相互独立。

纳米划痕硬度计不仅可以研究材料的摩擦磨损行为,还广泛应用于薄膜的粘着失效和黏弹行为。对刻划材料来说,不仅载荷和压入深度是重要的参数,而且残余划痕的深度、宽度、凸起的高度在研究接触压力和实际摩擦也是十分重要的。目前,该类仪器已广泛应用于各种电子薄膜、汽车喷漆、胶卷、光学镜头、磁盘、化妆品(指甲油和口红等)的质量检测^[5]。

2 纳米云纹法

云纹法是在 20 世纪 60 年代兴起的物体表面全场变形的测量技术。从上世纪 80 年代以来,高频率光栅制作技术已经日趋成熟。作为一种具有非接触测量、可进行全场和实时分析的高灵敏度的光学测量方法,目前高精度云纹干涉法通常使用的高密度光栅频率已达到 600 ~ 2400 线/mm,其测量位移灵敏度比传统的云纹法高出几十倍甚至上百倍。由于云纹干涉法具有上述优点,它已经受到广大实验力学工作者的日益重视,并誉为自上世纪 80 年代以来实验力学领域中的最受关注的方法。近年来云纹法的研究热点已进入微/纳尺度的变形测量,并出现与各种高分辨率电镜技术、扫描探针显微技术相结合的趋势。

2.1 显微几何云纹法

Dai 等人提出显微云纹方法^[5]。他们在光学显微镜下通过调整放大倍数将栅线放大到频率小于 40 线/mm,然后利用分辨率高的感光胶片分别记录变形前后的栅线,两种栅线干涉后即可获得材料表面纳米级变形的云纹。

2.2 电子/离子束云纹法和电镜扫描云纹法

谢惠民等成功地应用电子/离子束抗蚀剂制作出 10000 线/mm 的电子/离子束云纹光栅^[6,7],首次

提出多镀层光刻法制作双频光栅的新工艺,这种光栅的应用频率范围为 40 ~ 20000 线/mm,栅线的最小宽度可达到几十纳米。

刘战伟、谢惠民等人还提出一种电镜扫描条纹的倍增技术^[8],该技术可用于单晶材料纳米级变形测量。其原理是:在测量中,单晶材料的晶格结构由透射电镜(TEM)采集并记录在感光胶片上作为试件栅,以几何光栅为参考栅,最终通过透射电镜放大倍数与试件栅的频率关系对上述两栅的干涉云纹进行分析,即可获得单晶材料表面微小的应变场。

2.3 STM/晶格光栅云纹法

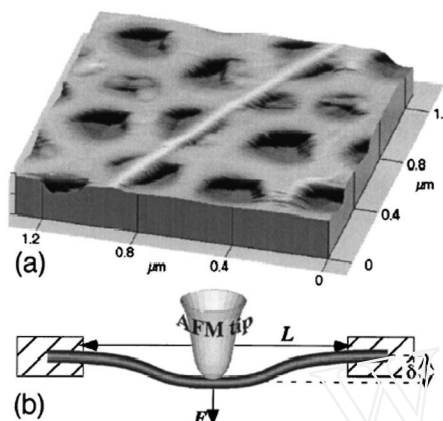
谢惠民等提出应用扫描隧道显微镜(STM)纳米云纹法测量表面位移的新技术^[9]。测量中,把扫描隧道显微镜的探针扫描线作为参考栅,把物质原子晶格栅结构作为试件栅,然后对这两组栅线干涉形成的云纹进行纳米级变形测量。目前,他们已经运用该方法对高定向裂解石墨的纳米级变形应变进行测试,得到随扫描范围变化的应变场。

3 SEM 纳米力学测试

在扫描隧道显微镜(STM)发明以后,基于 STM,人们又陆续发展一系列相似的扫描成像显微技术,它们包括原子力显微镜(AFM)、摩擦力显微镜(FM)、磁力显微镜、静电力显微镜等,统称为扫描力显微镜(SFM)。由于这些扫描力显微镜成像的工作原理是基于探针与被测样品之间的原子力、摩擦力、磁力或静电力^[2],因此,它们自然地成为测量探针与被测样品之间微观原子力、摩擦力、磁力或静电力的有力工具。如杨培慧等人^[10]采用原子力显微镜对饱和铁转铁蛋白和脱铁转铁蛋白与转铁蛋白抗体之间的相互作用进行研究,通过原子力显微镜对分子间力的曲线进行探测,比较饱和铁转铁蛋白和脱铁转铁蛋白与抗体之间的作用力的差异;李丽娅等人^[11]采用磁力显微镜观察 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 基永磁材料表面的波纹磁畴和条状磁畴结构;路新春等^[12]使用摩擦力显微镜对计算机磁盘表面的摩擦特性进行测试;杨吟野等人^[13]利用静电力显微镜测量技术,依靠轻敲模式(Tapping mode)和抬举模式(Lift mode),用相位成像测量有机高分子膜-壳聚糖膜(CHI)的表面电荷密度空间分布等等。

除此之外,近年来,SFM 还用于测量化学键、纳米碳管的强度,以及纳米碳管操纵力方面的测量。如庄清平等人^[14]利用透射电子显微镜和原子力显微镜原位加载,观测单一纳米粒子链的力学属性和纳观断

裂;M.F. Yu 等人^[15]采用扫描电镜、原子力显微镜对纳米碳管的拉伸过程及拉伸强度进行测试等;张宇军等人^[16]基于原子力显微镜提出一种纳米级操纵力的同步测量方法,进而应用该方法,成功测量出操纵、切割碳纳米管的侧向力信息等。这些 SFM 技术为研究纳米粒子/分子、基体与操纵工具之间的相互作用提供最直接的原始力学信息和实验结果。



纳米碳管弹性模量的 AFM 测试

4 纳米碳管力学特性试验

自从 1991 年被发现以来,纳米碳管就以其良好的力学、电学性能受到全世界研究者的广泛关注,并在场发射、STM/AFM(扫描隧道显微镜/原子力显微镜)探针、CNT(carbon nanotube)晶体管、材料增韧等方面取得一系列重要进展^[17,18]。由于纳米碳管的直径多为几到几十个纳米,试验中很难夹持,因此,其力学特性测试没有“标准”的方法,研究大多依靠计算机模拟来完成。尽管如此,借助电子显微镜、AFM 等仪器,人们还是开展一些有关纳米碳管力学特性的实验测试工作。

4.1 纳米碳管弹性模量的测量

Treacy 等人^[19]首先用透射电子显微镜在一定温度范围内监测固定的纳米碳管自由端的热振动振幅的大小,然后从不同温度时照片中的振幅计算出碳管的平均杨氏模量。Krishnan 等人^[20]也用这种技术确定纳米碳管的杨氏模量值。他们得出的结果同预想中的沿石墨基面的数据很接近。

Wong 等人^[21]用原子力显微镜(AFM)使固定的纳米管的自由端产生扭曲变形,当纳米管被推离平衡位置时,AFM 记录下施加在自由端的力。最终,他们得出碳管的杨氏模量值与 Krishnan 等人所得出的结果一致。单壁纳米碳管(SWNTs)和 MWNTs 的杨氏模量测量值相近似,这说明碳管的强度实质上

是石墨层中 C-C 结合的强度。MWNTs 的不同石墨层间的相互作用对其力学性能影响可能很小。

同上述方法不同,Salvetat^[22]则采用如图 1 所示的方案测量纳米碳管的弹性模量。他首先将单壁纳米碳管随机分布在抛光的氧化铝多孔膜上,并在氧化铝膜上找到搭在小孔上的碳管,然后用 AFM 探针压迫碳管的上部,最后由压缩位移-压缩力的关系曲线获得碳管的弹性模量。

4.2 纳米碳管拉伸强度的测量

M.F. Yu 等人^[15]采用扫描电镜、原子力显微镜对纳米碳管的拉伸过程及拉伸强度进行测试。他们精心设计可在扫描电镜内进行应力加载的装置。他们首先将单根碳管的两端粘在 AFM 探针的尖端,然后在扫描电镜下对碳管两端进行拉伸,直至碳管断裂,最后根据拉伸位移-力的关系得出碳管的断裂强度 13~52 GPa,以及弹性模量 320~1470 GPa。

成会明、李峰等人^[23]还采用宏观的方法间接测量纳米碳管的拉伸强度。他们的测试过程是这样的:首先采用光学显微镜从催化热解法制的纳米碳管束中拨离出 20mm 长的纳米碳管绳,然后在聚氯乙烯四氢呋喃溶液中浸泡后风干,获得碳管-聚氯乙烯复合物;接着,采用普通碳纤维拉伸类似的方法获得复合物的拉伸位移-力曲线;最后,根据电镜所测的复合物断面的面积,得到碳管的拉伸强度和弹性模量。

参考文献

- 1 杨卫,马新玲,王宏涛等. 纳米力学进展 [J], 力学进展, 2002, 32(2): 161~168
- 2 沈海军. 纳米科技导论, 南京航空航天大学讲义 [M], 2004
- 3 朱瑛,姚英学. 纳米压痕技术及其试验研究 [J], 工具技术, 2004, 38(8): 13~17
- 4 张泰华. 纳米硬度计在 MEMS 力学检测中的应用 [J], 微纳电子技术, 2003, 40(7): 212~214
- 5 Dai F L, Wang Z Y. Geometric micro-moire method [J]. optics & lasers in engineering, 1999, 31(3): 191~194
- 6 谢惠民,岸本哲. 电子束刻蚀法制作微米/亚微米云纹光栅技术 [J], 光学技术, 2000, 26(6): 526~528
- 7 谢惠民,李标. 扫描离子束云纹法 [J], 光学技术, 2003, 29(1): 23~26
- 8 刘战伟,谢惠民. 纳米云纹法条纹倍增技术研究 [J], 光子学报, 2005, 34(9): 1431~1433
- 9 谢惠民,郭海明. 扫描隧道显微镜纳米云纹法的实验研究 [J], 光学技术, 2003, 29(2): 179~182
- 10 杨培慧,郑志雯. 转铁蛋白及其抗体分子间作用的原子

- 力显微镜探测 [J]. 科学通报, 2006, 2: 138 ~ 141
- 11 李丽娅, 易健宏. Sn-2Co- (17) 基高温稀土永磁材料的显微结构与磁性 [J]. 金属学报, 41 (8): 791 ~ 794
- 12 路新春, 王吉会, 温诗铸. 软磁盘、硬盘的表面形貌和摩擦特性 [J]. 清华大学学报 (自然科学版), 1998, 38 (10): 5 ~ 8
- 13 杨吟野. 扫描探针显微镜测壳聚糖材料的表面电荷分布 [J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23 (5): 605 ~ 609
- 14 庄清平. 炭黑纳米粒子链的力学属性及纳观断裂 [J]. 纳米科技, 2004, 2(4): 54 ~ 59
- 15 MF Yu, Oleg Lourie. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load [J]. Science 2000, 287 (5453): 637
- 16 张宇军, 李鹏. AFM 纳米操纵中侧向推动力的测量方法 [J]. 清华大学学报 (自然科学版), 2004, 44 (8): 1025 ~ 1028
- 17 沈海军. “Y”形、竹节形与直纳米碳管拉伸力学特性的有限元分析 [J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(3): 321
- 18 Dai H. J., Hafner J. H., Rinzler A. G., Colbert D. T., Smalley R. E. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy [J]. Nature 1996, 384 (6605): 147 ~ 150
- 19 Treacy M. M. J., Ebbesen T. W., Gibson J. M. Young's modulus observed for individual carbon nanotubes Nature 1996, 381, 678 ~ 680
- 20 A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yánilos and M. M. J. Treacy Young's modulus of single-walled nanotubes [J]. Phys. Rev 1998, 58 14013 ~ 14019
- 21 E. W. Wong, P. E. Sheehan and C. M. Lieber. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength and Toughness of Nanorods and Nanotubes. Science 1997, 277: 1971 ~ 1975
- 22 J. P. Salvetat, A. J. Kulik, G. A. D. Briggs. Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes Phys. Rev. Lett. 1999, 82: 944 ~ 47
- 23 成会明. 纳米碳管制备、结构、物性及应用, 北京: 化学工业出版社, 2002

Testing technologies of nano experimental-mechanics

Shen Haijun Shi Youjin

(School of Aeronautics & Astronautics, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract Testing of material nano-scale mechanics and nano-materials mechanical properties is the important content of nano experimental mechanics. In the present paper, several current testing methods of nano experimental mechanics, i. e., nano hardness technology, moire method, SFM technology et al, are summarized. At last, the recent advances about the testing of the mechanical properties of carbon nanotubes also are introduced.

Key words Nano experimental-mechanics Testing technology Carbon nanotubes.

《现代仪器》与仪器信息网联合征稿启事

近几年,中国仪器市场快速发展,目前市场上仪器种类和产品众多。很多用户希望能够提供一些关于仪器采购方面的公正、客观的指导性建议,从而使在采购仪器的过程中少走弯路,少花时间,规避采购过程中有可能产生的风险。

仪器信息网(www.instrument.com.cn)和《现代仪器》编辑部,现在联合征集仪器采购经验交流方面的文章,以达到采购经验共享的目的。来稿的具体要求如下:

1. 稿件字数不得少于 1000 字(不含参考文献);
2. 内容定位:能够为用户采购仪器提供帮助的指导性文章(包括同一种仪器不同品牌间的性能优劣比较、技术特点、适用领域、相关厂家的售后服务等);
3. 稿件文责由作者本人承担,我们对稿件内容保留必要的编辑修改权;

4. 来稿中最好能有撰稿人自己的观点及工作的反映,参考文献应以近年内为主;

5. 来稿需注明作者姓名、单位、联系方式;

6. 文章一经录用,将刊登在仪器信息网“采购指南”栏目和《现代仪器》杂志的“信息视窗”栏目;

7. 被录用的稿件,作者将不能再投于其他网站或刊物;

8. 来稿录用后,我们将根据文章质量,酌付稿酬,稿酬金额为 200 ~ 800 元人民币/篇;投稿邮箱:(邮件主题中注明“采购交流”字样)

info@csimc.com.cn

nmarketing@instrument.com.cn

《现代仪器》

仪器信息网

2006 年 9 月 30 日